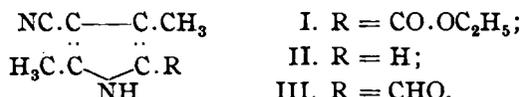


### 343. H. Fischer und Paul Rothemund: Über Pyrrolnitrile und einige ihrer Umsetzungen.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 8. August 1930.)

Vor einiger Zeit haben wir über 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-carbäthoxy-pyrrol (I) berichtet, das über das Oxim des 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formyl-pyrrols relativ leicht zugänglich ist. Dieses gibt bei der



Verseifung die zugehörige Carbonsäure, ohne daß der Nitril-Rest in der  $\beta$ -Stellung verseift wird, und durch Brenz-Reaktion entsteht hieraus in guter Ausbeute 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol (II). Die Kernstellung der Nitril-Gruppe hat eine wesentliche Stabilisierung des Nitril-Restes zur Folge. Steht der Nitril-Rest in der Seitenkette, wie z. B. beim 2.4-Dimethyl-3- $\omega$ -cyan- $\omega'$ -carbäthoxy-vinyl-5-carbäthoxy-pyrrol<sup>1)</sup>, so ist die Verseifung des Cyan-Restes außerordentlich leicht durchführbar, und zwar wird im Gegensatz zu obigem Versuch die  $\beta$ -Stellung zuerst ergriffen und dann folgt die  $\alpha$ -Stellung nach. Pyrrol II läßt sich noch leichter auf ring-synthetischem Wege durch Übertragung der Knorr'schen Pyrrol-Synthese auf ein Gemisch von Acetessigester und Acetessigsäure-amid<sup>2)</sup> gewinnen. Nimmt man statt Acetessigester und Nitrit Amino-aceton-Chlorhydrat und kondensiert dieses mit Acetessigsäure-amid, so entsteht das Pyrrol II in besserer Ausbeute als bei der ersten Methode. Pyrrol II läßt sich mit Formaldehyd und wenig Salzsäure leicht in das 3.3'.5.5'-Tetramethyl-4.4'-dicyan-pyrromethan überführen. Merkwürdigerweise läßt sich das Methan weder mit Eisenchlorid noch mit Brom in das zugehörige Methen überführen, obwohl das Methen-Bromhydrat aus der eben erwähnten Nitril-carbonsäure durch Umsetzung mit Ameisensäure und 48-proz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in guter Ausbeute erhalten wird. Auch das Chlorhydrat krystallisiert gut. Mit Hilfe von Ammoniak läßt sich leicht die in schön roten Nadeln krystallisierende freie Base erhalten. Von ihr wurden Metall-Komplexsalze dargestellt. Kupfer- und Kobaltsalz krystallisieren gut. Das Zink-Komplexsalz krystallisiert mit einem Molekül Zink-Acetat und einem Molekül Krystallwasser, wie die Analyse beweist, ebenso das Ergebnis der Bestimmung der aktiven Wasserstoff-Atome nach der Methode von Tschugaeff-Zerewitinoff. Das Zinksalz gibt Methan entsprechend zwei aktiven Wasserstoffatomen, während Kobalt- und Kupfer-Salz den Wert Null ergeben.

Aus Pyrrol II läßt sich leicht mit Hilfe von Blausäure der Aldehyd III gewinnen, der durch Oxim, Semicarbazon und Phenyl-hydrason charakterisiert wurde. Aus dem Oxim erhält man durch Behandlung mit Essig-

<sup>1)</sup> H. Fischer u. H. Wassenegger, A. 461, 277 [1928].

<sup>2)</sup> Beilsteins Handbuch d. Organ. Chemie 4. Auflage, Bd. III, S. 659.

säure-anhydrid 2.4-Dimethyl-3.5-dicyan-pyrrol, das gut krystallisiert, den ersten Vertreter der Pyrrol-Kern-Dinitrile. Der Aldehyd gibt beim Verkochen mit Salzsäure das eben erwähnte 3.3'.5.5'-Tetramethyl-4.4'-dicyan-pyrromethen-Chlorhydrat. Der Formyl-Rest im Pyrrol III läßt sich nach der Methode von Wolff-Kishner zur Methyl-Gruppe reduzieren zum 2.4.5-Trimethyl-3-cyan-pyrrol, das durch Misch-Schmelzpunkt mit dem auf anderem Wege gewonnenen Cyan-pyrrol<sup>3)</sup> identifiziert wurde. In geringem Maße trat auch Verseifung des Nitril-Restes und Abspaltung der Carboxyl-Gruppe ein; denn als Nebenprodukt entstand 2.4.5-Trimethyl-pyrrol, das durch seinen schön krystallisierenden Azofarbstoff mit Diazobenzol-sulfonsäure identifiziert wurde, der ein typischer Pyrrol- $\beta$ -azofarbstoff<sup>4)</sup> ist.

Den Aldehyd III benutzten wir, um Methene mit einer Nitril-Gruppe zu gewinnen, und zwar wurden Trimethyl-pyrrol, Kryptopyrrol und Kryptopyrrol-carbonsäure benützt, um die schön krystallisierenden Methene, das 3.3'.4.5.5'-Pentamethyl-4'-cyan-pyrromethen-Bromhydrat, das 3.3'.5.5'-Tetramethyl-4-äthyl-4'-cyan-pyrromethen-Bromhydrat und das 3.3'.5.5'-Tetramethyl-4-propionsäure-4'-cyan-pyrromethen-Bromhydrat zu erhalten. Beim Pyrromethen aus Kryptopyrrol und Aldehyd III kehrten wir die Synthese um und benützten Kryptopyrrol-aldehyd als Ausgangsmaterial zur Kupplung mit 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol. Auch hier erwies sich wieder durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt die Identität der beiden Methene in Bestätigung früherer Beobachtungen<sup>5)</sup>. Die Methene mit Nitril-Gruppe waren synthetisiert worden, um von hier aus Porphyrine mit Kern-Nitrilgruppe zu gewinnen.

Zahlreiche Versuche, sie in den Porphyrin-Verband einzuführen, scheiterten. Keinerlei Anhaltspunkte konnten für das Gelingen der Reaktion gewonnen werden. Zwar trat Porphyrin-Bildung ein, aber es konnte lediglich Ätioporphyrin II isoliert werden, dessen Analyse im Stickstoff-Gehalt den richtigen Wert gab. Es ist also bei diesen Versuchen die Reaktion gerade so verlaufen wie bei den von H. Fischer und H. Wassenegger<sup>6)</sup> beschriebenen Versuchen; Spaltung der cyan-haltigen Methene ist erfolgt, und nur die eine Komponente hat sich zu Ätioporphyrin umgesetzt.

Vielleicht hängt dieses negative Resultat mit der Reaktionsunfähigkeit der  $\alpha$ -ständigen Methyl-Gruppen zusammen. Weder die Bromierung der drei genannten Methene gelang, und im Einklang damit steht die Reaktionsträgheit des 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-carbäthoxy-pyrrols gegen Brom, während die Bromierung beim 2.4-Dimethyl-3.5-dicarbäthoxy-pyrrol in ausgezeichneter Weise sich vollzieht<sup>7)</sup>. Dagegen läßt sich mit Hilfe von Brom und Natriumbromat der Eintritt von 3 Bromatomen in die  $\alpha$ -ständige

<sup>3)</sup> H. Fischer u. W. Zerweck, B. **56**, 524 [1923].

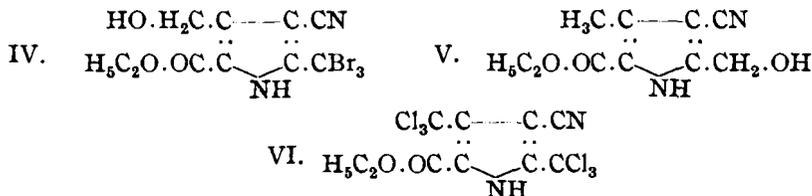
<sup>4)</sup> H. Fischer u. E. Bartholomäus, B. **45**, 1919 [1912].

<sup>5)</sup> H. Fischer u. B. Walach, A. **450**, 109 [1926].

<sup>6)</sup> A. **461**, 294 [1928].

<sup>7)</sup> H. Fischer u. H. Scheyer, A. **434**, 244 [1923].

Methyl-Gruppe erzwingen unter gleichzeitiger Oxydation der  $\beta$ -Methyl-Gruppe zu folgendem Körper IV:



Auch in 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol läßt sich in  $\alpha$ -Stellung Kern-Brom einführen.

Wir versuchten dann weiter die Chlorierung der  $\alpha$ -Methyl-Gruppe mit Hilfe von Sulfurylchlorid. In der Tat entstand ein gelbes Öl, das keine Krystallisationsneigung besaß, bei Umsetzung mit Wasser den Alkohol der Konstitution V gab. Erhöhte Konzentration läßt sechs Chloratome eintreten; es entsteht ein Hexachlorkörper, dem wohl, in Analogie zum Einwirkungsprodukt von Sulfurylchlorid auf 2.4-Dimethyl-3.5-dicarbäthoxy-pyrrol<sup>8)</sup>, die Konstitution VI zuzuerteilen ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-carbonsäure-pyrrol.

60 g 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-carbäthoxy-pyrrol (I) werden mit wäßriger Natronlauge (1:3) 10 Min. gekocht, abfiltriert und mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung die Carbonsäure ausgefällt. Ausbeute etwa 40 g. Schmp. 250°.

#### 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol (II).

Die Carbonsäure wird im Schwertkolben im Vakuum bei 150° destilliert und das entstandene Pyrrol aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute aus je 8 g Säure: 4 g 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol. Schmp. 107°.

4.226 mg Sbst.: 10.810 mg CO<sub>2</sub>, 2.585 mg H<sub>2</sub>O. — 3.484 mg Sbst.: 0.730 ccm N (23°, 725 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub> (120.1). Ber. C 69.95, H 6.72, N 23.33. Gef. C 69.76, H 6.85, N 23.05.

#### 2.4-Dimethyl-3-carbonsäureamid-5-carbäthoxy-pyrrol.

12 g Acetessigester werden in 150 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung eine konz. wäßrige Lösung von 8 g Natriumnitrit langsam zugegeben. Man rührt noch eine Viertelstunde weiter, entfernt die Kühlung, fügt 9 g Acetessigsäure-amid zu und trägt dann unter Rühren allmählich 40 g Zinkstaub ein, wobei die Temperatur des Gemisches stets unter 60° gehalten wird. Schließlich erhitzt man noch kurze Zeit auf dem Drahtnetz und saugt rasch in Eiswasser ab. Farblose Krystalle vom Schmp. 173°. Ausbeute durchschnittlich 1.8 g.

0.1272 g Sbst.: 0.2652 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O. — 0.1568 g Sbst.: 18.3 ccm N (18°, 720 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (210.1). Ber. C 57.12, H 6.71, N 13.32. Gef. C 56.86, H 6.87, N 12.97.

<sup>8)</sup> H. Fischer, E. Sturm u. H. Friedrich, A. 461, 263 [1928].

## 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-carbäthoxy-pyrrol (I).

0.5 g 2.4-Dimethyl-3-carbonsäureamid-5-carbäthoxy-pyrrol werden mit 0.5 g wasser-freiem Natriumacetat und 25 ccm Essigsäureanhydrid etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Drahtnetz zum gelinden Sieden erhitzt und die Flüssigkeit dann in eiskaltes Wasser gegossen. Umkrystallisiert aus Alkohol-Wasser. Farblose Nadeln. Schmp.  $173^{\circ}$ . Ausbeute: 0.3 g.

## 2.4-Dimethyl-3-carbonsäureamid-pyrrol.

1.5 g Amino-aceton-Chlorhydrat werden mit 20-proz. NaOH bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Nach Zugabe einer möglichst konzentrierten Lösung von 1.3 g Acetessigsäure-amid läßt man längere Zeit (etwa 2 Tage) bei  $40-50^{\circ}$  stehen, wobei sich das Pyrrol allmählich aus der Lösung abscheidet. Schmp.  $180^{\circ}$  nach öfterem Umkrystallisieren. Ausbeute schwankend, durchschnittlich 1 g. Die Wasser-Abspaltung wurde der oben angegebenen Vorschrift entsprechend durchgeführt.

0.1302 g Sbst.: 0.2888 g  $\text{CO}_2$ , 0.0896 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1066 g Sbst.: 19.1 ccm N ( $18^{\circ}$ , 720 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2$  (138.1). Ber. C 60.83, H 7.31, N 20.27. Gef. C 60.50, H 7.67, N 19.91.

## 3.3'.5.5'-Tetramethyl-4.4'-cyan-pyrromethan.

Man fügt zur alkoholischen Lösung von 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol (II) Formaldehyd-Lösung und einige Tropfen konz. Salzsäure zu, worauf das Pyromethan in farblosen Nadeln fast quantitativ ausfällt.

19.65 mg Sbst.: 51.31 mg  $\text{CO}_2$ , 11.27 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.228 mg Sbst.: 0.821 ccm N ( $16^{\circ}$ , 717 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4$  (252). Ber. C 71.43, H 6.35, N 22.22. Gef. C 71.22, H 6.42, N 21.65.

## 3.3'.5.5'-Tetramethyl-4.4'-dicyan-pyromethen-Bromhydrat.

20 g 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-carbonsäure-pyrrol werden in einem Rundkolben mit 100 ccm Ameisensäure und 40 ccm Bromwasserstoffsäure (*d* 1.49) versetzt und auf dem siedenden Wasserbad 2 Stdn. erwärmt. Unter lebhafter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung und Farbumschlag nach Gelb tritt vollkommene Lösung ein. Beim Abkühlen krystallisiert das Pyromethen-Bromhydrat in schön goldgelben, glänzenden Blättchen aus. Waschen mit Ameisensäure und Äther. Ausbeute 13–15 g. Zur Analyse wurde mehrmals aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert. Schmp.  $242^{\circ}$  (unt. Zers.).

4.605 mg Sbst.: 9.195 mg  $\text{CO}_2$ , 1.890 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.756 mg Sbst.: 0.557 ccm N ( $23^{\circ}$ , 723 mm). — 3.550 mg Sbst.: 2.010 mg AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Br}$  (331.0). Ber. C 54.38, H 4.56, N 16.92, Br 24.14.

Gef. „ 54.46. „ 4.59. „ 16.30. „ 24.09.

## 3.3'.5.5'-Tetramethyl-4.4'-dicyan-pyromethen-Chlorhydrat.

Dieses wurde aus 2 g 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-carbonsäure-pyrrol, 10 ccm Ameisensäure und 2 ccm konz. Salzsäure analog dem Bromhydrat dargestellt. Zur Analyse aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert. Dunkelbraun-rote Krystalle mit Schmp.  $225^{\circ}$  (unt. Zers.). Ausbeute 1 g.

4.811 mg Sbst.: 10.980 mg  $\text{CO}_2$ , 2.385 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.923 mg Sbst.: 0.679 ccm N ( $22^{\circ}$ , 723 mm). — 4.142 mg Sbst.: 2.110 mg AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$  (286.6). Ber. C 62.80, H 5.27, N 19.54, Cl 12.39.

Gef. „ 62.24. „ 5.54. „ 19.05. „ 12.60.

## 3.3'.5.5'-Tetramethyl-4.4'-dicyan-pyrrromethen.

Die freie Pyrrromethen-Base läßt sich darstellen durch Lösen des Brom- oder Chlorhydrates in Chloroform und Zugabe von verd. Ammoniak, Abtrennen der Chloroform-Lösung und Eindunsten. Sie ist auch erhältlich durch Lösen des Chlor- oder Bromhydrates in viel Alkohol in der Hitze und tropfenweise Zugabe von verd. Ammoniak zur heißen Lösung. Die freie Base krystallisiert in Büscheln rubinroter Nadeln. Umkrystallisierbar aus Chloroform-Petroläther, Eisessig-Wasser oder aus Alkohol. Schmp. 280° (unt. Zers.).

4.415 mg Sbst.: 11.585 mg CO<sub>2</sub>, 2.275 mg H<sub>2</sub>O. — 3.153 mg Sbst.: 0.639 ccm N (16°, 715 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (250.1). Ber. C 71.97, H 5.64, N 22.39. Gef. C 71.56, H 5.76, N 22.52.

Kupfer-Komplexsalz des freien Pyrrromethens: Freies Pyrrromethen wird in heißem Alkohol gelöst, die gesättigte Lösung mit einigen Tropfen ammoniakalischer Kupfersalz-Lösung versetzt und kurz aufgeköcht. Nach dem Stehen über Nacht hat sich das Kupfer-Komplexsalz in derben Krystallen mit metallisch grünem Oberflächenglanz ausgeschieden. Es ist in den meisten Lösungsmitteln mit roter Farbe löslich. Zur Analyse wurde aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert.

4.790 mg Sbst.: 11.270 mg CO<sub>2</sub>, 2.130 mg H<sub>2</sub>O, 0.655 mg CuO. — 3.710 mg Sbst.: 0.653 ccm N (20°, 722 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>Cu (561.9). Ber. C 64.07, H 4.67, N 19.94, Cu 11.32.

Gef. „ 64.17, „ 4.98, „ 19.48, „ 10.92.

Kobalt-Komplexsalz: Man löst das freie Pyrrromethen in wenig heißem Alkohol, gibt eine konz. wäßrige Lösung von Kobaltacetat, der 1 Tropfen Eisessig beigelegt war, zu und erhitzt einige Minuten zum Sieden. Beim Abkühlen scheiden sich derbe, grüne Krystalle ab.

4.752 mg Sbst.: 11.115 mg CO<sub>2</sub>, 2.015 mg H<sub>2</sub>O, 0.668 mg Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. — 3.578 mg Sbst.: 0.651 ccm N (19°, 721 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>Co (557.3). Ber. C 64.60, H 4.70, N 20.11, Co 10.59.

Gef. „ 63.79, „ 4.74, „ 20.18, „ 10.32.

Zink-Komplexsalz: Das Zink-Komplexsalz wird entsprechend der Vorschrift für das Kobaltsalz unter Anwendung von Zinkacetat in schönen rosa gefärbten, glitzernden Krystallen erhalten.

5.049 mg Sbst.: 10.680 mg CO<sub>2</sub>, 2.120 mg H<sub>2</sub>O, 0.918 mg ZnO. — 3.759 mg Sbst.: 0.559 ccm N (20°, 722 mm).

2C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>Zn + Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (1328.7).

Ber. C 57.80, H 4.55, N 16.87, Zn 14.76. Gef. C 57.69, H 4.70, N 16.46, Zn 14.61.

Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome nach Tschugaeff-Zerewitinnoff: 0.0186 g Sbst. gaben bei 29° und (724—16) = 708 mm Druck 0.8 ccm Methan (Blindwert 0.4 ccm schon abgezogen).

Ber. 2 aktive Wasserstoffatome. Gef. 2.2 aktive Wasserstoffatome.

## Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-carbäthoxy-pyrrol.

0.5 g des Pyrrols I wurden in 30 ccm absol. Äther gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur 2 g Sulfurylchlorid tropfenweise zugegeben, kurz gekocht, bis alles gelöst war, und nach dem Abkühlen über Nacht verschlossen stehen gelassen. Die filtrierte Lösung wurde im Scheidetrichter so lange mit Wasser ausgeschüttelt, bis dieses gegen Lackmus nicht mehr sauer reagierte. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das mit viel Wasser

einigemal ausgekocht wurde. Nach dem Abkühlen hatte sich daraus ein in Büscheln weißer Nadeln krystallisierender Körper abgeschieden, der aus Eisessig-Wasser umkrystallisiert wurde: 2-Oxymethyl-3-cyan-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol, Schmp.: ab 145° Rotfärbung und Sinterung, bei 195—196° (unscharf) geschmolzen.

5.523 mg Sbst.: 11.650 mg CO<sub>2</sub>, 2.965 mg H<sub>2</sub>O. — 2.683 mg Sbst.: 0.330 ccm N (21°, 724 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (208.1). Ber. C 57.66, H 5.81, N 13.46. Gef. C 57.53, H 6.01, N 13.61.

Die Ausführung dieses Versuches in größeren Ansätzen (bis 5 g wurden angewandt) ist nicht zu empfehlen; es war nämlich dann manchmal nicht möglich, zu dem obigen Körper zu gelangen, vielmehr wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

#### 2.4-Bis-trichlormethyl-3-cyan-5-carbäthoxy-pyrrol.

Nimmt man das nach Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl in Alkohol auf, so krystallisiert daraus ein farbloser Körper mit Schmp. 98° (unscharf). Zu derselben Substanz gelangt man auch durch Versetzen der ätherischen Lösung mit Alkohol nach mehrstündigem Stehen. Die Ansatzmengen bei diesen Versuchen waren 5 g 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-carbäthoxy-pyrrol, 50 ccm absol. Äther, 20 g Sulfurylchlorid. Ausbeute: aus 5 g rund 2.8 g.

4.998 mg Sbst.: 5.560 mg CO<sub>2</sub>, 0.960 mg H<sub>2</sub>O. — 3.170 mg Sbst.: 0.208 ccm N (22°, 725 mm). — 16.800 mg Sbst.: 35.320 mg AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (398.8). Ber. C 30.09, H 1.51, N 7.02, Cl 53.36.

Gef. „ 30.34, „ 2.15, „ 7.24, „ 52.30.

#### 2-Tribrommethyl-3-cyan-4-oxymethyl-5-carbäthoxy-pyrrol.

Zu 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-carbäthoxy-pyrrol in Eisessig-Lösung werden bei 40—50° 3 Mol Brom und eine konz. wäßrige Lösung von 1/2 Mol Natriumbromat, letztere in kleinen Anteilen, zugegeben. Die Lösung wird auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der Bromfarbe erwärmt, zum Sieden erhitzt und mit kochendem Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Nach dem Stehen über Nacht weiße, perlmutterglänzende Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig-Wasser einen Schmp. von 183° zeigen. Ausbeute aus 5 g 2.3—2.5 g (etwa 20% d. Th.).

5.498 mg Sbst.: 5.435 mg CO<sub>2</sub>, 0.970 mg H<sub>2</sub>O. — 3.177 mg Sbst.: 0.185 ccm N (17°, 721 mm). — 8.555 mg Sbst.: 10.855 mg AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> (444.9). Ber. C 26.97, H 2.05, N 6.29, Br 53.90.

Gef. „ 26.96, „ 1.97, „ 6.50, „ 54.00.

In verd. Alkalien ist die Substanz leicht löslich, besonders in der Hitze; die zunächst gelbe Lösung färbt sich dunkelbraun und schließlich schwarz. Beim Eintragen in 20-proz. NaOH tritt sofort Dunkelfärbung und Zersetzung unter Abscheidung dunkelbrauner bis schwarzer Schmier ein. Macht man diese Lösung nach dem Filtrieren mit verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung schwach kongosauer, so scheidet sich eine sehr geringe Menge eines amorphen weißen Körpers ab. Durch längeres Kochen mit Zinkstaub in Eisessig läßt sich das 2-Tribrommethyl-3-cyan-4-oxymethyl-5-carbäthoxy-pyrrol wieder in das Ausgangsmaterial überführen, was durch Analyse und Misch-Schmelzpunkt des beim Verdünnen der Eisessig-Lösung mit Wasser in farblosen Prismen ausfallenden Körpers bewiesen wurde.

## 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-formyl-pyrrol (III).

15 g 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol werden in einem Gemisch von 50 ccm trockenem Chloroform und 50 ccm trockenem Äther gelöst, 45 ccm wasser-freie Blausäure zugesetzt und unter Kühlung in Kältemischung in das Gemisch trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach der Sättigung läßt man noch eine Stunde lang Chlorwasserstoff in langsamem Strome hindurchstreichen und stellt das verschlossene Gefäß über Nacht in den Eisschrank. Das nach Verdunsten der Lösungsmittel krystallisiert zurückbleibende Imidchlorid wird in Eiswasser gelöst, mit NaOH alkalisch gemacht und bis zum Verschwinden des Ammoniak-Geruches gekocht. Den Aldehyd fällt man mit verd. Schwefelsäure und krystallisiert ihn aus Alkohol-Wasser um. Ausbeute: 9–10 g. Zur Analyse wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, das erstmal unter Zusatz von Tierkohle. Weiße Nadeln vom Schmp. 223°.

4.062 mg Sbst.: 9.625 mg CO<sub>2</sub>, 1.905 mg H<sub>2</sub>O. — 2.859 mg Sbst.: 0.490 ccm N (21°, 718 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub> (148.1). Ber. C 64.82, H 5.46, N 18.91. Gef. C 64.63, H 5.25, N 18.80.

Oxim des Aldehyds: Der Aldehyd wird in alkohol. Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylamin-Chlorhydrat, welche mit Natriumcarbonat neutralisiert war, auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt. Das beim Abkühlen ausfallende Oxim bildet lange, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln. Aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 206°.

4.697 mg Sbst.: 10.135 mg CO<sub>2</sub>, 2.395 mg H<sub>2</sub>O. — 3.497 mg Sbst.: 0.813 ccm N (22°, 718 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>3</sub> (163.1). Ber. C 58.86, H 5.58, N 25.75. Gef. C 58.85, H 5.71, N 25.55.

Semicarbazon des Aldehyds: Das Semicarbazon wurde in wäßrig-alkoholischer Lösung aus Aldehyd und Semicarbazid-Chlorhydrat unter Zusatz von Kaliumacetat dargestellt. Aus Alkohol derbe, farblose Prismen, die sich ab 250° gelb färben und dann unter Dunkelfärbung allmählich zusammensintern, ohne zu schmelzen.

5.055 mg Sbst.: 9.820 mg CO<sub>2</sub>, 2.875 mg H<sub>2</sub>O. — 3.611 mg Sbst.: 1.121 ccm N (20°, 724 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> (205.1). Ber. C 52.66, H 5.41, N 34.13. Gef. C 52.98, H 6.36, N 34.46.

Phenyl-hydrizon des Aldehyds: Man kocht die alkohol. Lösung des Aldehyds mit Phenyl-hydrazin 5 Min. und fällt das Phenyl-hydrizon aus der heißen Lösung mit Wasser. Aus Alkohol-Wasser farblose Blättchen vom Schmp. 175°.

3.759 mg Sbst.: 9.705 mg CO<sub>2</sub>, 2.070 mg H<sub>2</sub>O. — 3.339 mg Sbst.: 0.720 ccm N (22°, 723 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (238.1). Ber. C 70.56, H 5.92, N 23.52. Gef. C 70.41, H 6.16, N 23.70.

## 2.4-Dimethyl-3.5-dicyan-pyrrol.

0.2 g Oxim des Aldehyds III, 0.2 g wasser-freies Kaliumacetat und 10 ccm Essigsäure-anhydrid werden  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht und dann 20 ccm Wasser vorsichtig heiß zugegeben. Man destilliert die gelbbraune Lösung auf dem Sandbad bis auf ein kleines Volumen ab, kocht den Rückstand mehrmals mit Wasser aus und entfernt die vorhandenen grauen Flocken durch Filtration. Beim Erkalten farblose Krystalle, oft zu Büscheln vereinigte, kurze Stäbchen mit zugespitzten Enden. Umkrystallisiert aus Wasser. Schmp. 209°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther.

4.720 mg Sbst.: 11.470 mg CO<sub>2</sub>, 1.825 mg H<sub>2</sub>O. — 2.710 mg Sbst.: 0.695 ccm N (19°, 724 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (145.1). Ber. C 66.16, H 4.89, N 28.95. Gef. C 66.28, H 4.33, N 28.54.

## Einwirkung von 10-proz. Salzsäure auf den Aldehyd III.

Kocht man den Aldehyd einige Minuten mit 10-proz. Salzsäure, so tritt Farbumschlag nach Gelb ein und beim Abkühlen scheiden sich braune Flocken ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 222° (unt. Zers.) schmelzen. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem 3.3'.5.5'-Tetramethyl-4.4'-dicyanpyrromethen-Chlorhydrat ergab keine Depression.

## Reduktion des 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-formyl-pyrrols nach Wolff-Kishner.

1 g Aldehyd wird mit einer Alkoholat-Lösung aus 1 g Natrium in 15 ccm Alkohol und 2.5 ccm Hydrazinhydrat-Lösung im Einschlußrohr mit Silber-Einsatz 8 Stdn. auf 180° erhitzt; dann wird mit einem raschen Wasserdampf-Strom das Pyrrol abgetrieben. Das Destillat gibt kalt deutlich positive Ehrlichsche Reaktion. Nach Ausäthern des Destillates und Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein schwach gelbliches Öl, nach Eigenschaften und Analyse 2.4.5-Trimethyl-pyrrol. Gegen Ende der Destillation ging eine geringe Menge eines farblosen Körpers über; nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser Schmp. 140°; Misch-Schmp. mit 2.4.5-Trimethyl-3-cyan-pyrrol keine Depression.

## 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-brom-pyrrol.

0.4 g 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol werden in 2.5 ccm Eisessig gelöst, in der Kälte 1.2 ccm Brom-Eisessig-Lösung (enthaltend 48 g Brom in 100 ccm Eisessig) auf einmal zugegeben und die etwas warm gewordene Lösung sofort mit 50 ccm Wasser gefällt. Der in hellgelben Flocken ausfallende Brom-Körper ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig; unlöslich in Wasser und Petroläther. Aus Aceton-Wasser farblose Blättchen; Ausbeute 0.5 g. Ab 130° Dunkelfärbung; dann Sinterung, ohne zu schmelzen.

4.126 mg Sbst.: 6.375 mg CO<sub>2</sub>, 1.385 mg H<sub>2</sub>O. — 3.320 mg Sbst.: 0.426 ccm N (22°, 718 mm). — 7.504 mg Sbst.: 7.060 mg AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Br (199.0). Ber. C 42.21, H 3.55, N 14.08, Br 40.16.  
Gef. „ 42.14, „ 3.76, „ 14.03, „ 40.04.

## 3.5.3'.4'.5'-Pentamethyl-4-cyan-pyrromethen-Bromhydrat.

Dieses Pyrromethen wurde dargestellt aus 0.75 g 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-formyl-pyrrol und 0.55 g 2.3.4-Trimethyl-pyrrol in 10 ccm Alkohol mit 0.5 ccm Bromwasserstoffsäure (48-proz. ). Ausbeute: 1.3 g. Aus Eisessig umkrystallisiert gelbe Tafeln, die sich beim Erhitzen auf 230° zersetzen.

5.213 mg Sbst.: 10.705 mg CO<sub>2</sub>, 2.465 mg H<sub>2</sub>O. — 3.755 mg Sbst.: 0.449 ccm N (21°, 707 mm). — 0.1278 g Sbst.: 0.0746 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>Br (320.0). Ber. C 56.25, H 5.63, N 13.13, Br 24.99.  
Gef. „ 56.00, „ 5.29, „ 12.91, „ 24.85.

## 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4-cyan-4'-äthyl-pyrromethen-Bromhydrat.

Molekulare Mengen Kryptopyrrol-aldehyd und 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol wurden in Alkohol unter Bromwasserstoffsäure-Zusatz wie oben gekuppelt. Zur Analyse mehrmals aus Chloroform-Petroläther um-

krystallisiert. Ausbeute: 80% d. Th. Orangerot gefärbte Nadeln mit Schmp. 241°, ab 190° Dunkelfärbung.

4.895 mg Sbst.: 10.400 mg CO<sub>2</sub>, 2.735 mg H<sub>2</sub>O. — 4.053 mg Sbst.: 0.480 ccm N (20°, 715 mm). — 8.267 mg Sbst.: 4.540 mg AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>Br (334.1). Ber. C 57.47, H 6.04, N 12.57, Br 23.92.

Gef. „ 57.94, „ 6.25, „ 12.98, „ 23.37.

Dasselbe Pyrromethen-Bromhydrat wurde auch in umgekehrter Richtung aus 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-formyl-pyrrol und Kryptopyrrol synthetisiert. Ausbeute: 80% d. Th.

### 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4-cyan-4'-propionsäure-pyrromethen-Bromhydrat.

Darstellung aus molekularen Mengen von 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-formyl-pyrrol und Kryptopyrrol-carbonsäure, gelöst in Alkohol unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure. Aus Alkohol goldgelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 240° (unt. Zers.).

4.300 mg Sbst.: 8.435 mg CO<sub>2</sub>, 2.080 mg H<sub>2</sub>O. — 2.866 mg Sbst.: 0.282 ccm N (19°, 719 mm). — 6.470 mg Sbst.: 3.240 mg AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br (378.1). Ber. C 53.96, H 5.34, N 11.11, Br 21.13.

Gef. „ 53.30, „ 5.41, „ 10.88, „ 21.31.

### Reduktionsversuch am 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol.

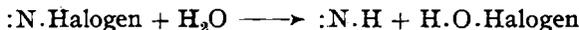
0.6 g des Pyrrols werden in 12 ccm absol. Alkohol gelöst und in kleinen Anteilen 0.5 g Natrium eingetragen. Nach kurzem Kochen filtriert man heiß und fällt mit Wasser. Farblose Krystalle. Umkrystallisiert aus Wasser. Schmp. 106°. Mischung mit Ausgangsmaterial keine Depression.

## 344. Zoltán Földi:

### Eine neue Reaktion der aliphatischen Doppelbindung.

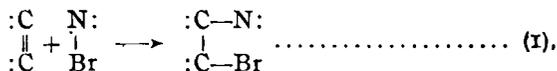
(Eingegangen am 21. Juli 1930.)

Die Halogenyl-Abkömmlinge von Aminen und Acylaminen spielen in der präparativen Chemie eine sehr bescheidene Rolle, wohl deshalb, weil sie zumeist sehr unbeständig und schwer rein darstellbar sind. Ihre Anwendung beschränkte sich fast ausschließlich auf Fälle, wo sie nur halogenierend wirkten. Die hierbei ablaufenden Reaktionen können nicht als eine spezifisch primäre Reaktion der Gruppierung :N.Halogen betrachtet werden, da der Halogenierung eine hydrolytische Spaltung



vorangegangen sein muß.

Zu den primären Reaktionen der Halogenyl-amine gehört nun die Anlagerung derselben an eine Kohlenstoff-Doppelbindung:



welcher Vorgang bisher nur in vereinzelten Fällen — und meistens durch Nebenreaktionen stark verschleiert — beobachtet wurde.